

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

POWERED BY **Dialog**

**Picture forming method - involves develop-fixing laser-scanner photosensitive silver halide material contg. electroconductive metal oxide**

**Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD**

### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 63287849	A	19881124	JP 87123498	A	19870520	198902	B

**Priority Applications (Number Kind Date): JP 87123498 A ( 19870520)**

### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 63287849	A		18		

### Abstract:

JP 63287849 A

Method involves forming a picture by develop/fixing a laser-scanner-sensitive Ag-halide photosensitive material (with at least a layer of IR-spectro-sensitised Ag-halide emulsion layer) on one side of a substrate. An electroconductive metal oxide is contained in at least one layer of the Ag-halide photosensitive material, and the developing time is within 15 secs.

Electroconductive metal oxide is e.g., ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc. or their complex, pref. ZnO, TiO<sub>2</sub>, or SnO<sub>2</sub>. Vol. resistance is up to 10 power 7 ohm-cm (pref. 10 power(5)). Particle size is 0.01-0.7 micron (pref. 0.02-0.5). Substrate to be coated with the electroconductive material is fibrous K-titanate, with fibre length 1-25 micron, dia. 0.05-1 micron, aspect ratio 5-300, and thickness 1-100 nm. Electroconductive metal oxide is used as a dispersion or soln. in a binder. Binder is e.g., gelatin, CMC, acetyl cellulose, polystyrene, PVC, etc.

USE/ADVANTAGE - Prod. has good antistatic properties even at low humidity, and has long storage stability.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7746803

102(b)

1-4, 7-22

10-700nm

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**IMAGE FORMING METHOD**

Patent Number: JP63287849  
Publication date: 1988-11-24  
Inventor(s): INAYAMA TAKAYUKI; others: 03  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP63287849  
Application Number: JP19870123498 19870520  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03C5/26; G03C1/08  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain a silver halide photographic sensitive material having an excellent antistatic effect even under low humidity by incorporating a conductive metal oxide into one layer of the photographic sensitive material and processing the material within 15sec of development time.

**CONSTITUTION:** The conductive metal oxide is incorporated into at least one layer of the silver halide photographic sensitive material and the processing is executed within 15sec of the development time in a method for forming an image by developing and fixing the silver halide photographic sensitive material for laser scanner having at least one layer of the silver halide emulsion layer subjected to IR spectral sensitization on one side of a base. The preferably conductive metal oxides to be used are ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, etc., and the compound oxides thereof are particularly preferably ZnO, TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>. The good photographic sensitive material having the improved antistatic capacity is thereby obtd.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-287849

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月24日

G 03 C 5/26  
1/08

Z-6906-2H  
7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 18 頁)

⑭ 発明の名称 画像形成方法

⑮ 特 願 昭62-123498

⑯ 出 願 昭62(1987) 5 月20日

⑰ 発 明 者	稲 山 隆 之	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会 社内
⑱ 発 明 者	椋 木 康 雄	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会 社内
⑲ 発 明 者	新 井 直 樹	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会 社内
⑳ 発 明 者	香 川 和 雄	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会 社内
㉑ 出 願 人	富士写真フィルム株式 会社	神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 画像形成方法

2. 特許請求の範囲

支持体の一方の側に赤外分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも一層有するレーザースキャナー用ハロゲン化銀写真感光材料を現像定着して画像を形成する方法において、該ハロゲン化銀写真感光材料の少なくとも1層に導電性金属酸化物を含有しかつ現像時間が15秒以内で処理されることを特徴とする画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は赤外域に分光増感されたレーザースキャナー用ハロゲン化銀写真感光材料(以下写真感光材料と称す)を用いて画像を形成する方法に関するものであり、特に写真特性を損うことなく帯電防止性が改良されかつ短時間(15秒以内)の高速現像処理をした画像形成方法に関するものである。

(従来の技術)

写真感光材料の露光方法の一つに原図を走査し、その画像信号に基づいてハロゲン化銀写真感光材料上に露光を行い、原図の画像に対応するネガ画像もしくはポジ画像を形成する所謂スキャナー方式による画像形成方法が知られている。スキャナー方式による画像形成方法を実用した記録装置は種々あり、これらのスキャナー方式記録装置の記録用光源の1つとして半導体レーザーが使用される。

半導体レーザーは小型で安価、しかも変調が容易であり、長寿命である。また赤外域に発光するため、明るいセーフライトが使用できるので、取扱い作業性が良くなるという利点を有している。

この半導体レーザーに用いられる感材は赤外域に分光増感された写真感光材料であり、それはある種のシアニン色素をハロゲン化銀写真乳剤に添加することによつて、その感光波長域を長波長側に拡張させる分光増感技術によつて得られる。赤外域の分光増感には、赤外光に対して吸収を有する増感色素が用いられる。

写真感光材料は一般に電気絶縁性を有する支持体および写真層から成っているため写真感光材料の製造工程中ならびに使用時に同種または異種物質の表面との間の接触摩擦または剝離をうけることによつて静電電荷が蓄積されることが多い。この蓄積された静電電荷は多くの障害を引起すが、重大な障害は現像処理前に蓄積された静電電荷が放電することによつて感光性乳剤層が感光し写真フィルムを現像処理した際に点状スポット又は樹枝状や羽毛状の線痕を生ずることである。またこれらの蓄積された静電電荷はフィルム表面へ塵埃が付着したり、撮影やフィルム搬送機で搬送不良を生じたり、塗布が均一に行なえないなどの第2次的な故障を誘起せしめる原因にもなる。

半導体レーザーを用いるスキヤナー方式においては、高速且つ正確なフィルム搬送が必須であり、静電気による搬送不良を生じると正しい画像を得ることができなくなり、誤った判断を与えて重大な問題を生じる。

同様の問題は迅速処理が行なわれる自動現像機

- 3 -

でも、帯電防止性にすぐれた赤外線に分光増感されたレーザースキヤナー用写真感光材料を現像・定着して画像形成する方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、現像時間が15秒以内でも帯電防止性がよくかつ搬送性の良好な赤外線に分光増感されたレーザースキヤナー用写真感光材料を現像・定着して画像形成する方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、感材を長期保存しても感材同士が接することのないような帯電防止されたレーザースキヤナー用感光材料を現像・定着して画像形成する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明のこれらの目的は、支持体の一方の側に赤外分光増感されたハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有するレーザースキヤナー用ハロゲン化銀写真感光材料を現像・定着して画像を形成する方法において、該ハロゲン化銀写真感光材料の少なくとも1層に導電性金属酸化物を含有しかつ現像時間が15秒以内で処理されることを特徴とす

- 5 -

のフィルム搬送時(特に、現像浴前)において生じる。

(発明が解決しようとする問題点)

最近になり半導体レーザーを用いたスキヤナー方式においても、画像を更に早くみたいということが望まれ、そのため、従来よりも現像処理時間を短かくすること(従来の20秒から15秒以下)が必要となつた。現像時間が15秒以下であるような迅速処理を行うためには、露光・処理などの工程での搬送速度も対応してはやくする必要がある、そのためさらにいつそうの帯電防止性が要求されている。例えば、レーザースキヤナー工程と現像処理工程が連続的に行なわれるシステムにおいては、この点が特に必要となつた。

しかし、これまで知られていた半導体レーザーを用いて画像形成に使用される赤外増感されたハロゲン化銀写真感光材料は迅速処理された場合にその帯電防止性と搬送性は従来不十分であり問題であつた。

従つて、本発明の第1の目的は、低湿度におい

- 4 -

る画像形成方法によつて達成された。

本発明に用いられる好ましい導電性金属酸化物としては、Zn、Ti、Sn、Al、In、Si、Mg、Ba、Mo、V、W、の中から選ばれる少なくとも1種の結晶性金属酸化物、これらの金属複合酸化物の微粒子、上記の金属酸化物及び/又は金属複合酸化物を主体とする導電性物質で表面を被覆した繊維状チタン酸カリウムを主成分とする繊維状導電物質が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。

導電性金属酸化物としては、特開昭56-143431、同57-65252、同59-6235などに記載されているものを用いることができる。

導電性金属酸化物の例としてはZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特にZnO、TiO<sub>2</sub>及びSnO<sub>2</sub>が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl、In等の添加、SnO<sub>2</sub>に対してはSb、Nb、

- 362 -

- 6 -

ハロゲン元素等の添加、又  $\text{TiO}_2$  に対しては Nb、Ta 等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は 0.01mol% ~ 30mol% の範囲が好ましいが、0.1mol% ~ 10mol% の範囲が特に好ましい。

これらの導電性物質の体積抵抗率は好ましくは  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  以下、特に  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが好ましい。

本発明に使用される導電性結晶性酸化物又はその複合酸化物の微粒子の場合の粒子サイズは好ましくは 0.01 ~ 0.7  $\mu\text{m}$  特に 0.02 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  であることが望ましい。

又、これらの導電性微粒子の製造方法については、特開昭56-143430号の明細書に詳細に記載されている。

次に、本発明に用いられる繊維状導電性物質の場合について記述する。繊維状チタン酸カリウムを被覆するために使用する導電性物質としては、前述の微粒子の箇所で示した如き金属酸化物が適用でき、その繊維状導電性物質の体積抵抗率は

- 7 -

る。例えば特開昭59-6235号に記載されている方法を挙げることができる。

被覆された繊維状導電性チタン酸カリウムの大きさは、被覆前の繊維状チタン酸カリウムと略同じであり、繊維長 1 ~ 25  $\mu\text{m}$ 、直径 0.05 ~ 1  $\mu\text{m}$  であり、そのアスペクト比として 5 ~ 300 を有するものである。被覆される導電性物質の厚みは約 1 ~ 100 nm の範囲が好ましい。厚みが厚いとアスペクト比に影響し、逆に薄いと十分な導電性が得られなくなる。

本発明の導電層には導電性高分子化合物を含有することができる。これらの化合物は、例えばポリビニルベンゼンスルホン酸塩類、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、米国特許第4,108,802号、同4,118,231号、同4,126,467号、同4,137,217号に記載の4級塩ポリマー類、米国特許第4,070,189号、OLS2830767号等に記載のポリマーラテックス等が好ましい。

導電性金属酸化物は、バインダー中に分散又は

$10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  以下が好ましく、特に  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが好ましい。

導電性物質を被覆する基材としてチタン酸カリウムを使用するが、これは  $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (式中 n は 8 以下の正の実数、m は 0 または 4 以下の正の実数を意味する。) で表される周知の化合物であり、市販品として容易に入手できる。特に好ましいのは  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  である。

本発明で使用される基材としての繊維状のチタン酸カリウムの大きさは、繊維長が 0.5 ~ 30  $\mu\text{m}$ 、直径は 0.01 ~ 2  $\mu\text{m}$  であり、その繊維長と直径との比 (アスペクト比) は 3 ~ 500 である。好ましく用いられる繊維状のチタン酸カリウムは、繊維長が 1 ~ 25  $\mu\text{m}$ 、直径が 0.05 ~ 1  $\mu\text{m}$  でありそのアスペクト比が 5 ~ 300 を有するものである。

導電性物質が被覆された繊維状チタン酸カリウムは、前記の繊維状チタン酸カリウムに前述の導電性物質を被覆することによって得ることができ

- 8 -

溶解させて用いられる。

本発明で使用するバインダーは、フィルム形成能を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばゼラチン、カゼイン等の蛋白質、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース化合物、デキストラン、寒天、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体等の糖類、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸等の合成ポリマー等を挙げることができる。

特に、ゼラチン (石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素分解ゼラチン、フタル化ゼラチン、アセチル化ゼラチン等)、アセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリルアミド、デキスト

ラン等が好ましい。

本発明の導電性金属酸化物をより効果的に使用して導電層の抵抗を下げるために、導電層における導電性物質の体積含有率は高い方が好ましいが、層としての強度を十分に持たせるために最低5%程度のバインダーが必要であるので、導電性金属酸化物の体積含有率は5~95%の範囲が望ましい。

本発明の導電性金属酸化物の使用量は、写真感光材料一平方メートル当り0.05~20gが好ましく、特に0.1~10gが好ましい。これにより良好な帯電防止性が得られる。

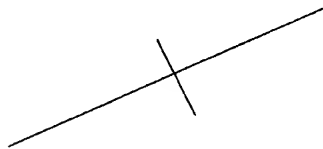
本発明の導電性金属酸化物を含有する導電層は、本発明においては、写真感光材料の構成層として少なくとも一層設ける。例えば、表面保護層、バック層、中間層、下塗層などのいずれでもよいが、必要に応じて2層以上設けることもできる。

本発明においては、上記導電性金属酸化物の他に、更に含フツ素界面活性剤を併用することによって更に良好な帯電防止性を得ることができる。

- 11 -

導体、米国特許第3,457,078号に記載されているメルカプト化合物、米国特許第3,458,318号に記載されているチオウレア化合物、米国特許第3,615,632号に記載されているピリミジン誘導体などがあり、また米国特許第4,011,083号にはアザインデン化合物を用いることにより、減感量の赤外増感色素を使用して赤外増感を行うことが記載されている。

あるいは又、特開昭60-80841号記載のトリカルボシアニン色素及び/又は4-キノリン核含有ジカルボシアニン色素が好ましく用いられる。以下に代表的な赤外増感色素を示すが勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。



- 13 -

特開昭63-287849(4)

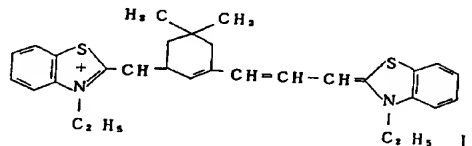
本発明に用いられる赤外域に分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤は、赤外域に吸収を有する増感色素をハロゲン化銀粒子に添加して得ることができる。

まず、赤外光に対して吸収を有する増感色素について述べる。

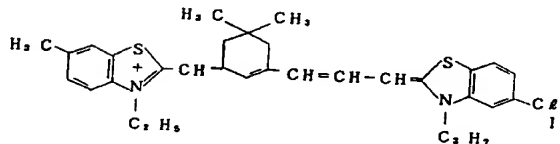
これらは例えば Mees 著 "The Theory of the Photographic Process, 第3版" (MacMillan 社1966年発行) のp.198~p.201に記載されている。この場合分光感度即ち、赤外域の光に対する感度は高感度であることが望ましく、かつ乳剤の保存中にも感度の変化の小さいことが望まれる。このために従来数多くの増感色素が開発されてきた。これらは例えば米国特許第2,095,854号、同第2,095,856号、同第2,955,939号、同第3,482,978号、同第3,552,974号、同第3,573,921号、同第3,582,344号、例えば米国特許第2,875,058号及び同第3,695,888号に記載されているトリアジン誘

- 12 -

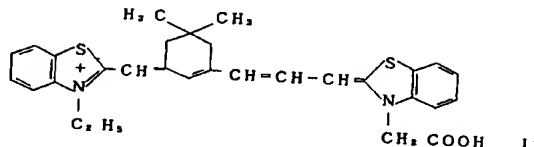
(1)



(2)

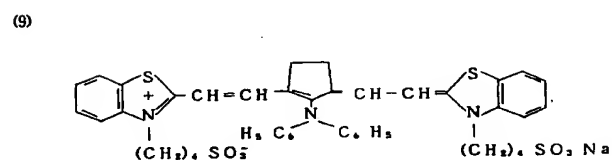
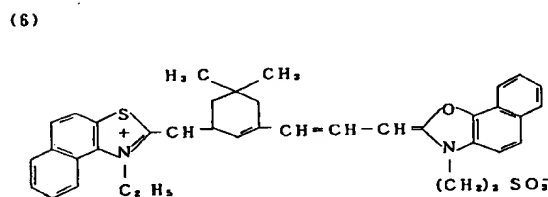
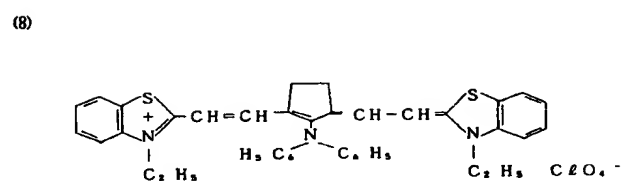
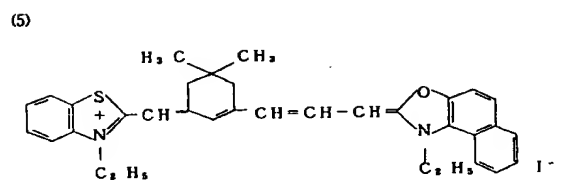
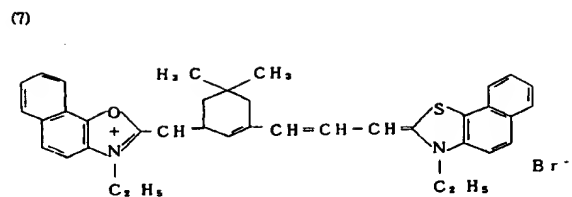
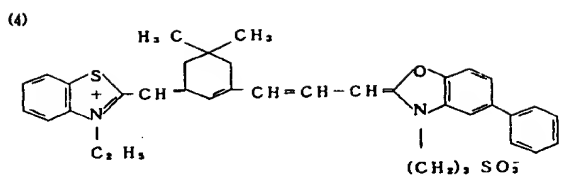


(3)



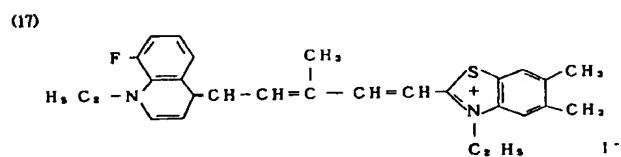
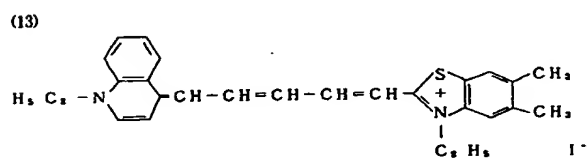
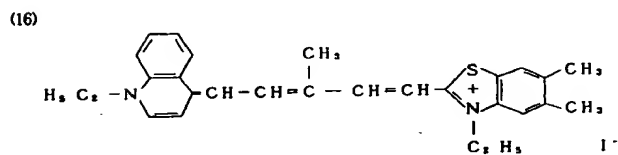
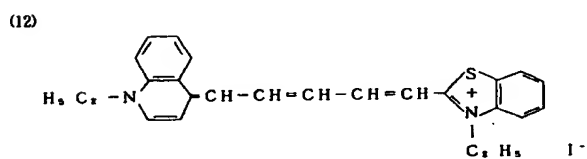
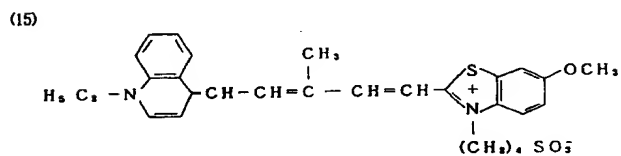
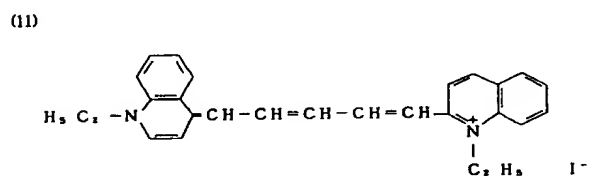
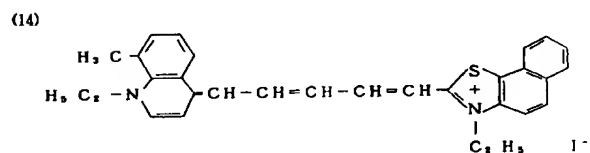
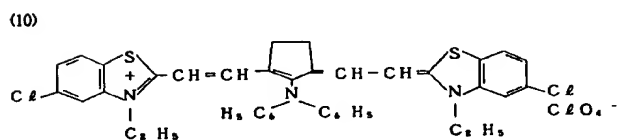
- 364 -

- 14 -



- 15 -

- 16 -



- 17 -

- 365 -

- 18 -

これらの増感色素の添加量は、ハロゲン化銀1モル当り $5 \times 10^{-3}$ モル $\sim 5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ モル $\sim 1 \times 10^{-2}$ モル、特に好ましくは $2 \times 10^{-3}$ モル $\sim 5 \times 10^{-3}$ モルである。

次に本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃臭化銀など、塩素、臭素、沃素化合物から成るハロゲン化銀であればいずれでもよいが、特に臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましい。ハロゲン化銀中の沃化銀は0 $\sim$ 20モル%が好ましく、0 $\sim$ 10%がとくに好ましい。ハロゲン化銀中の塩化銀は多くとも20モル%以下であることが好ましく少なくとも10モル%以下であることが更に好ましく5モル%以下であることがとくに好ましい。

又特に好ましく用いられるハロゲン化銀粒子は(100)面/(111)面比が1以上のハロゲン化銀粒子であり種々の方法で調製することができる。最も一般的な方法は粒子形成中のpAg値を8.10以下の一定値に保ち硝酸銀水溶液とア

- 19 -

本発明に用いられる感光材料にはハロゲン化銀乳剤層は一層にかぎらず二層以上としてもよく、また粒子サイズ、感度等の異なる2種以上の乳剤を混合もしくは別層に用いてもよい。また乳剤層は支持体の片側に限らず両面に設けてもよい。

これら感光性乳剤に實質的に非感光性乳剤(例えば内部のかぶつた微粒子乳剤)を混合して用いてもよい。勿論、別々の層に塗り分けて用いてもよい。

更にハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部迄一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許第635,841号、米国特許第3,622,318号に記されているようないわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。また潜像を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のもの何れでもよい。

本発明の乳剤にはイリジウムイオンが好ましく用いられ、イリジウムイオンの含有は、乳剤調製時に水溶性イリジウム化合物(たとえばヘキサク

- 21 -

ルカリハライド水溶液とを同時添加する方法である(いわゆるコントロールダブルジェット法)、より好ましくはpAg値を7.80以下更に好ましくはpAg値を7.60以下とするのがよい。ハロゲン化銀粒子形成を核形成とその成長という2つのタイプに分けた時、核形成時のpAg値の制限はなく、そのpAgは前述と同様である。

これらの乳剤は粗粒子でも微粒子でも、またはそれらの混合粒子でもよいが、好ましくは平均粒径が(例えばプロジェクトドエリア法、数平均法による測定で約0.04 $\mu$ から1.0 $\mu$ の粒子のものが好ましい。また、サイズ分布としては変動係数20%以内好ましくは15%以内の単分散乳剤を用いることが好ましい。更に平均粒子サイズの異なる単分散乳剤を併用(同一層もしくは異なる層)することが好ましい。

粒子形状は好ましくは立方体がよいが前記好ましい面指数条件を満たすものであれば、じやがいも状、球状、板状、粒子径が粒子厚みの5倍以上の平板状など変則的な結晶形を有するものでもよい。

- 20 -

ロイリジウム(III)酸塩、ヘキサクロイリジウム(IV)酸塩)を水溶液の形で添加することによつて達成される。粒子形成のためのハロゲン化銀と同じ水溶液の形で添加してもよいし、粒子形成前添加、粒子形成途中添加、粒子形成後から化学増感までの添加のいずれかでもよいが、特に好ましいのは粒子形成時の添加である。

このハロゲン化銀粒子の形成時には粒子の成長をコントロールするためにハロゲン化銀溶剤として例えば、アンモニア、ロダンカリ、ロダンアンモン、チオエーテル化合物、チオン化合物、アミン化合物などを用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤以外にも粒子表面に吸着して晶癖を制御する化合物例えば、シアニン系の増感色素やテトラザインデン系化合物、メルカプト化合物などを粒子形成時に用いることができる。

ハロゲン化銀写真乳剤は、通常用いられている化学増感法、例えば金増感、硫黄増感、還元増感、チオエーテル化合物による増感などの各種化学増感法が適用される。

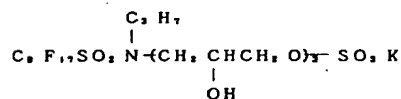
- 22 -

本発明に用いられる好ましい含弗素界面活性剤としては、炭素数4以上のフルオロアルキル基、アルケニル基、又はアリール基を有し、イオン性基としてアニオン基（スルホン酸（塩）、硫酸（塩）、カルボン酸（塩）、リン酸（塩））、カチオン基（アミン塩、アンモニウム塩、芳香族アミン塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩）、ペタイン基（カルボキシアミン塩、カルボキシアンモニウム塩、スルホアミン塩、スルホアンモニウム塩、ホスホアミン塩、ホスホアンモニウム塩）又はノニオン基（置換、無置換のポリオキシアルキレン基、ポリグリセリル基またはソルビタン残基）を有する界面活性剤が挙げられる。

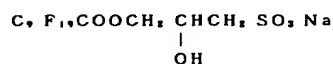
これらの含弗素界面活性剤は特開昭49-10722号、英国特許第1,330,356号、米国特許第4,335,201号、同4,347,308号、英国特許第1,417,915号、特開昭55-149938号、同58-196544号、英国特許第1,439,402号、などに記載されている。

- 23 -

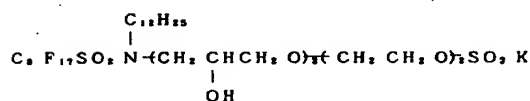
I-9



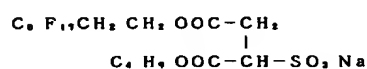
I-10



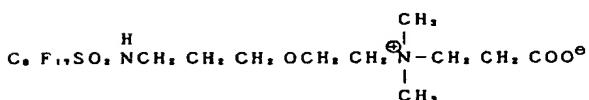
I-11



I-12



I-13

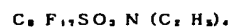


これらの好ましい具体例を以下に記す。

I-1



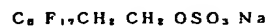
I-2



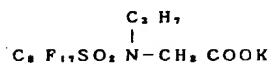
I-3



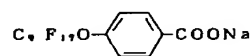
I-4



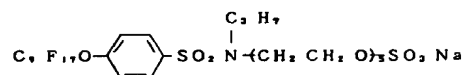
I-5



I-6



I-7

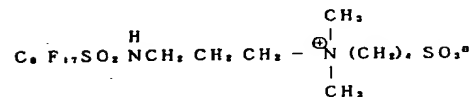


I-8

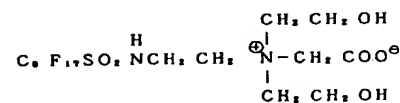


- 24 -

I-14



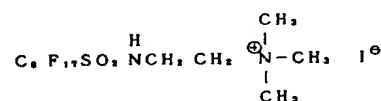
I-15



I-16

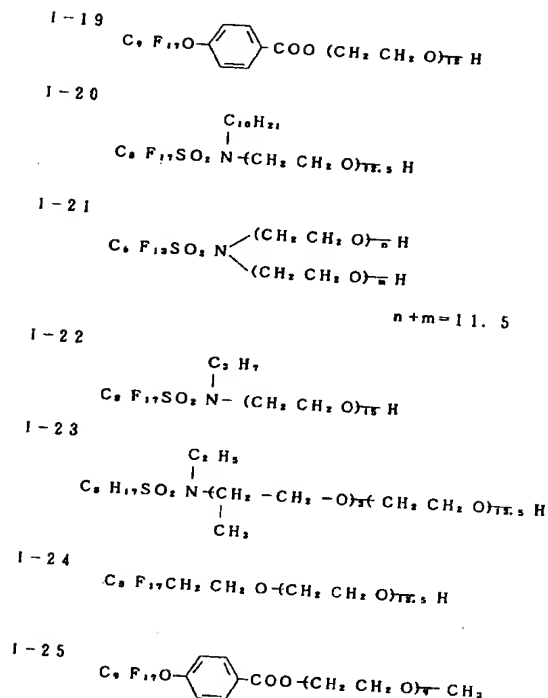


I-17



I-18





-27-

表面保護層が2層以上から成る場合はそのいずれの層でもよく、又表面保護層の上にさらにオーバーコートして用いることもできる。

本発明の含フッ素界面活性剤の使用量は写真感光材料の1平方メートルあたり0.0001~1gであればよいが、より好ましくは0.0002~0.25g、特に好ましいのは0.0003~0.1gである。

又、本発明の含フッ素界面活性剤は、2種以上混合してもよい。

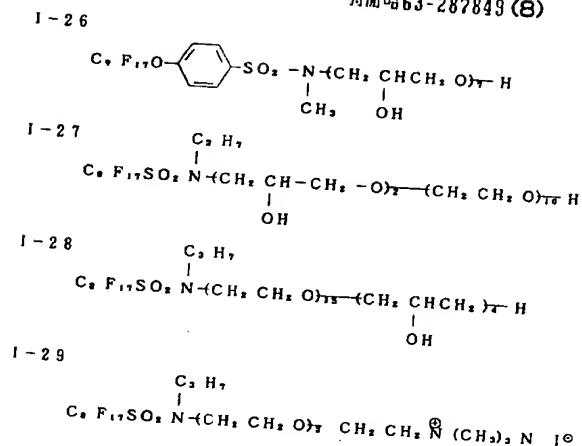
次に本発明の含フッ素界面活性剤を含有する層あるいは他の層に別の帯電防止剤を併用することもでき、こうすることによって更に好ましい帯電防止効果を得ることもできる。

写真層のバインダーとしては前述のバインダーを用いることができる。

本発明の写真構成層には本発明の含フッ素界面活性剤の他に他の公知の界面活性剤を単独または混合して添加してもよい。それらは塗布助剤として用いられるものであるが、時としてその他の目

-29-

特開昭63-287849(B)



本発明の含フッ素界面活性剤を添加する層は写真感光材料の少なくとも1層であれば特に限定されず、例えば表面保護層、乳剤層、中間層、下塗層、バック層などを挙げることができる。その中でも好ましい添加場所としては表面保護層であり、乳剤層側もしくはバック層側のどちらか一方でもよいが、両方の表面保護層に添加した場合は更に好ましい。

-28-

的、例えば乳化分散、増感その他の写真特性の改良、等のためにも適用される。

これらの界面活性剤はサポニン等の天然界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類（例えばセチルトリメチルアンモニウムクロライド）、ピリジンその他の複素環類（例えばドデシルピリジウムブロマイド）、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン界面活性剤；カルボン酸（例えばラウリン酸カリウム、オレイン酸アンモニウム）、スルホン酸（例えばドデシルベンゼンスルホン酸Na塩、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸Na塩、ジオクチルα-スルホコハク酸Na塩など）、リン酸、硫酸エステル（例えばドデシルサルフェートNa塩、オレイルサルフェートK塩など）、リン酸エステル（例えばノニルフェニルリン酸Na塩、ポリオキシエチレンオレイルリン酸K塩など）等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミン類（例えばドデシルジメチルアンモニオメチレンカルボキシレート）、アミノスルホン酸類（例えばヘキシルジメ

-30-

チルアンモニオブタンシルホナートなど)、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類等の両性界面活性剤にわけられる。

又、本発明に於ては、滑性化組成物、例えば米国特許第3,079,837号、同第3,080,317号、同第3,545,970号、同第3,294,537号及び日本公開特許昭52-129520号に示されるような変性シリコン等を写真構成層中に含むことができる。

本発明に於いて用いられるハレーション防止染料及び／又はイラジエーション防止染料としては、750nm以上の長波長に実質的な吸収を有する染料が用いられる。ここでハレーション防止染料は、中間層、下塗層、ハレーション防止層、バック層、乳剤層などに、イラジエーション防止染料は、乳剤層の他に中間層などに用いられる。またこれらの染料は好ましくは $10^{-3} \sim 1\text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $10^{-3} \sim 0.5\text{ g/m}^2$ の添加量で用いられる。例えば、米国特許第2,895,955号、同3,177,078号、同4,581,

- 31 -

(例えばカラー印画紙、カラー反転ペーパーなど)  
を上げることができる。

本発明において露光時に用いられるレーザースキャナーとしては公知のものはいずれも用いることができる。レーザ光としては赤外線に発光するものであればいずれも用いられるが、簡易性などの点で半導体レーザが好ましい。

次に本発明における現像時間が15秒以内で処理される現像・定着・水洗・乾燥工程について記す。

本発明に使用する黑白現像液に用いる現像主剤には良好な性能を得やすい点で、ジヒドロキシベンゼン類と１－フェニル－３－ピラゾリドン類の組合せが最も好ましい。勿論この他にｐ－アミノフェノール系現像主剤を含んでもよい。

本発明に用いるジヒドロキシベンゼン現像主薬としては、  
 ハイドロキノン、クロロハイドロキノン、  
 ブロムハイドロキノン、イソプロピルハイドロキ  
 ノン、メチルハイドロキノン、2, 3-ジクロロ  
 ハイドロキノン、2, 5-ジクロロハイドロキノ

325号、特開昭50-1,00116号に記載の染料や、特願昭61-162987号に記載されているような染料が好ましく用いられる。

本発明の写真感光材料は写真構成層中に米国特許第3,411,911号、同3,411,912号、特公昭45-5331号等に記載のポリマ-ラテツクス（例えばポリエチルアクリレート及びこれのメタクリル酸共重合物、ポリスチレンなど）を含むことができる。

本発明の写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層、表面保護層などに用いられるカブリ防止剤、安定剤、硬膜剤、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、マツト剤、増白剤、染料等については特に制限はなく、例えばリサーチ・ディスクロージャー誌

(Research Disclosure) 176 巻 22 ~ 31 頁 (1978 年 12 月) の記載を参考にすることが出来る。

本発明に用いられる感光材料としては銀画像を与える感光材料（例えば医療用感光材料、製版用感光材料など）の他に色調画像を与える感光材料

- 3 2 -

ン、2, 3-ジブロムハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノンなどがあるが特にハイドロキノンが好ましい。

本発明に用いる 1-フェニル-3-ピラゾリドン又はその誘導体の現像主薬としては 1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、などがある。

本発明に用いる p-アミノフェノール系現像主薬としては N-メチル-p-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェノール、p-ベンジルアミノフェノール等があるが、なかでも N-メチル-p-アミノフェノールが好ましい。

現像主薬は通常 0.01 モル/l ~ 1.2 モル/l の量で用いられるのが好ましい。

本発明に用いる亜硫酸塩の保恒剤としては亜硫

酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがある。亜硫酸塩は0.2モル/l以上特に0.4モル/l以上が好ましい。また、上限は2.5モル/lまでとするのが好ましい。

本発明に用いる現像液のpHは9から13までの範囲のものが好ましい。更に好ましくはpH10から12までの範囲である。

pHの設定のために用いるアルカリ剤には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムの如きpH調節剤を含む。特開昭61-28708号（ホウ酸塩）、特開昭60-93433号（例えば、サツカロース、アセトキシム、5-スルホサルチル酸）、リン酸塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。

上記成分以外に用いられる添加剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如き現像抑制剤：エチレングリコール、ジエチレン

- 35 -

カル・プレス刊（1966年）の226~229頁、米国特許第2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものをを用いてもよい。

本発明において「現像時間」、「定着時間」とは各々、処理する感光材料が自現像の現像タンク液に浸漬してから次の定着液に浸漬するまでの時間、定着タンク液に浸漬してから次の水洗タンク液（安定液）に浸漬するまでの時間を言う。

また「水洗時間」とは、水洗タンク液に浸漬している時間をいう。

また「乾燥時間」とは通常35℃~100℃で好ましくは40℃~80℃の熱風が吹きつけられる乾燥ゾーンが、自現像には設置されているが、その乾燥ゾーンに入っている時間をいう。

現像温度及び時間は約25℃~約50℃で15秒以下であるが好ましくは30℃~40℃で6秒~15秒である。

定着液はチオ硫酸塩、を含む水溶液であり、pH3.8以上、好ましくは4.2~5.5を有す

- 37 -

グリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ヘキシレングリコール、エタノール、メタノールの如き有機溶剤：1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム塩等のメルカプト系化合物、5-ニトロインダゾール等のインダゾール系化合物、5-メチルベンツトリアゾール等のベンツトリアゾール系化合物などのカブリ防止剤を含んでもよく、更に必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、特開昭56-106244号記載のアミノ化合物などを含んでもよい。

本発明においては現像液に銀汚れ防止剤、例えば特開昭56-24347号に記載の化合物、を用いることができる。

本発明の現像液には、特開昭56-106244号に記載のアルカノールアミンなどのアミノ化合物を用いることができる。

その他L. F. A. メイソン著「フオートグラフフィックス・プロセッシング・ケミストリー」、フオ

- 36 -

る。更に好ましくはpH4.65~5.5である。

定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムがあるが、チオ硫酸イオンとアンモニウムイオンとを必須成分とするものであり、定着速度の点からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。定着剤の使用量は適宜変えることができ、一般には約0.1~約6モル/lである。

定着液には硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩を含んでもよく、それらには、例えば塩化アルミニウム、硫酸アンモニウム、カリ明ばんなどがある。

定着液には、酒石酸、クエン酸、グルコン酸あるいはそれらの誘導体を単独で、あるいは2種以上、併用することができる。これらの化合物は定着液1lにつき0.005モル以上含むものが有効で、特に0.01モル/l~0.03モル/lが特に有効である。

定着液には所望により保恒剤（例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩）、pH緩衝剤（例えば、酢酸、硼酸）、pH調整剤（例えば、硫酸）、硬水軟化

- 38 -

能のあるキレート剤や特願昭60-218562号記載の化合物を含むことができる。

定着温度及び時間は約20℃～約50℃で6秒～1分が好ましいが30℃～40℃で6秒～30秒がより好ましく、更に好ましくは30℃～40℃で6秒～15秒である。

定着液濃縮液が本発明の方法で自動現像機械に、感光材料が処理されるに従って、それを希釈する水と共に補充される場合、定着液濃縮液は1剤で構成されることが好ましい。

1剤として定着液濃縮液が安定に存在しうるのはpH4.5以上であり、より好ましくはpH4.65以上である。pH4.5未満では、特に定着液が実際に使われるまでの期間長年放置された場合にチオ硫酸塩が分解して最終的には硫化してしまうためである。

本発明は現像液または定着液のいずれかが上記のような希釈水を必要としない（すなわち原液のままに補充する）いわゆる使用液であつても構わない。

- 39 -

用すると、水垢の発生等が有効に防止し得るため、感光材料1㎡当たり0～3ℓ、好ましくは0～1ℓ、の節水処理を行うことができる。

ここで、補充量が0の場合とは、水洗槽中の水洗水が自然蒸発等により減少した分だけ適宜補充する以外は全く補充を行なわない、即ち実質的に無補充のいわゆる「ため水」処理方法を行なう場合をいう。

補充量を少なくする方法として、古くより多段向流方式（例えば2段、3段など）が知られている。この多段向流方式を本発明に適用すれば定着後の感光材料はだんだんと清浄な方向、つまり定着液で汚れていない処理液の方に順次接触して処理されて行くので、更に効率の良い水洗がなされる。これによれば、不安定なチオ硫酸塩等が適度に除去され、変退色の可能性が一層小さくなって、更に著しい安定化効果が得られる。水洗水も従来に比べ、非常に少ない量ですむ。少量の水で水洗するときには特願昭60-172968号に記載のスライズローラー洗浄槽を設けることがより好

各濃縮液の処理タンク液への供給量及び希釈水との混合割合はそれぞれ濃縮液の組成に依存して種々変化させることができるが、一般に濃縮液対希釈水は1対0～8の割合で、これらの現像液、定着液各々の全量は感光材料1㎡に対して50mℓから1500mℓであることが好ましい。

本発明においては感光材料は現像、定着した後、水洗又は安定化処理に施される。

水洗又は安定化処理は本分野で公知のあらゆる方法を適用することができ、本分野で公知の種々の添加剤を含有する水を水洗水又は安定化液として用いることもできる。防黴手段を施した水を水洗水又は安定化液に使用することにより、感光材料1㎡当たり3ℓ以下の補充量という節水処理も可能となるのみならず、自現像機設置の配管が不要となり更にストック槽の削減が可能となる。即ち現像液及び定着液用の調液希釈水及び水洗水又は安定化液を共通の一槽のストック槽から供給でき、自動現像機の一層のコンパクト化が可能となる。

防黴手段を施した水を水洗水又は安定化液に併

- 40 -

ましい。

更に水洗又は安定化浴に防黴手段を施した水を処理に応じて補充することによつて生ずる水洗又は安定化浴からのオーバーフロー液の一部又は全部は特開昭60-235133号に記載されているようにその前の処理工程である定着能を有する処理液に利用することもできる。こうすることによつて上記ストック水の節水ができ、しかも廃液がより少なくなるためより好ましい。

防黴手段としては、特開昭60-263939号に記載された紫外線照射法、同60-263940号に記載された磁場を用いる方法、同61-131632号に記載されたイオン交換樹脂を用いて純水にする方法、特願昭60-253807号、同60-295894号、同61-63030号、同61-51396号に記載の防菌剤を用いる方法を用いることができる。

更に、水洗浴には、R. T. Kreiman 著 J. Image Tech 10, (6) 242 (1984) に記載されたイソチアゾリン系化合物、RESEARCH DISCLOSURE

第205巻、Item 20526 (1981年、5月号)に記載されたイソチアゾリン系化合物、同第228巻、Item 22845 (1983年、4月号)に記載されたイソチアゾリン系化合物、特願昭61-51396号に記載された化合物、などを防菌剤 (Microbiocide) として併用することもできる。

防黴手段を施して水ストック槽に保存された水は前記現像液定着液などの処理液原液の希釈水としても水洗水としても共用されるのがスペースが小さくてすむ点で好ましい。しかし防黴手段を施した調液希釈水と水洗水 (又は安定化液) とを分けて別槽にそれぞれ保管することもできるし、どちらか一方だけを水道から直接とつてもよい。

別槽に分けて保管したときは、本発明の如き防黴手段を施した上に、水洗水 (又は安定浴) には種々の添加剤を含有させることができる。

例えば、アルミニウムとのキレート安定度定数  $\log K$  値が、10以上のキレート化合物を含有させてもよい。これらは、定着液中に硬膜剤として

- 43 -

種化合物が添加される。例えば膜pHを調整する (例えばpH3~8) ための各種の緩衝剤 (例えばホウ酸塩、メタホウ酸塩、ホウ砂、リン酸塩、炭酸塩、水酸化カリ、水酸化ナトリウム、アンモニア水、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸などを組み合わせて使用) やホルマリンなどのアルデヒドを代表例として挙げることができる。その他、キレート剤、殺菌剤 (チアゾール系、イソチアゾール系、ハロゲン化フェノール、スルファニルアミド、ベンゾトリアゾールなど)、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤などの各種添加剤を使用してもよく、同一もしくは異種の目的の化合物を2種以上併用しても良い。

また、処理機の膜pH調整剤として塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム等の各種アンモニウム塩を添加するのが画像保存性を良好化するために好ましい。

上記の方法による水洗または安定浴温度及び時間は0℃~50℃で6秒~1分が好ましいが15

- 45 -

特開昭63-287849 (12)

アルミニウム化合物を含む場合水洗水中での白沈を防止するのに有効である。

キレート剤の具体例としては、エチレンジアミン四酢酸 ( $\log K = 16.1$ , 以下同じ)、シクロヘキサンジアミン四酢酸 (17.6)、ジアミノプロパノール四酢酸 (13.8)、ジエチレントリアミン五酢酸 (18.4)、トリエチレントラミン六酢酸 (19.7) 等及びこれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩があり、その添加量は好ましくは0.01~10g/l、より好ましくは0.1~5g/lである。

更に水洗水中には銀画像安定化剤の他に水滴むらを防止する目的で、各種の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、陽イオン型、陰イオン型、非イオン型および両イオン型のいずれを用いてもよい。界面活性剤の具体例としてはたとえば工学図書 (株) 発行の「界面活性剤ハンドブック」に記載されている化合物などがある。

上記安定化浴中には画像を安定化する目的で各

- 44 -

で~40℃で6秒から30秒がより好ましく、更には15℃~40℃で6秒から15秒が好ましい。

本発明の方法によれば、現像、定着及び水洗された写真材料は水洗水をしばらく切る、すなわちスクイズローラーを経て乾燥される。乾燥は約40℃~約100℃で行なわれ、乾燥時間は周囲の状況によつて適宜変えられるが、通常は約5秒~1分でよいが、より好ましくは40℃~80℃で約5秒~30秒である。

本発明の方法によれば、現像、定着、水洗及び乾燥されるまでのいわゆる Dry to Dry の処理時間は3分15秒以内、好ましくは100秒以内、更に最も好ましくは60秒以内で処理される。このような処理時間の短縮化に加えて、現像液、定着液のパーツ構成の補充液により調液作業の簡易化、メンテナンスの簡易化が同時に達成されうる。

ここで "dry to dry" とは処理される感材の先端が自現像機のフィルム挿入部分に入った瞬間から、処理されて、同先端が自現像機から出てくる瞬間までの時間を言う。

- 46 -

## (実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を例証するが本発明はこれに限定されるものではない。

## 実施例 1

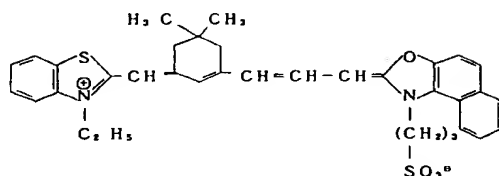
## (1) 単分散ハロゲン化銀乳剤の調製

ゼラチンと臭化カリウムと水が入った55℃に加温された容器に過当量のアンモニアを入れた後、反応容器中のpAg値を7.60に保ちつつ硝酸銀水溶液と銀に対するイリジウムのモル比で10<sup>-7</sup>モルとなるようにヘキサクロロイリジウム(Ⅲ)酸塩を添加した臭化カリウム水溶液とをダブルジェット法により添加して平均粒子サイズが0.55μmの単分散臭化銀乳剤粒子を調製した。この乳剤粒子は、平均粒子サイズの±4.0%以内に全粒子数の98%が存在していた。この乳剤を脱塩処理後、pHを6.2、pAgを8.6に合わせてからチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸とにより金・硫黄増感を行ない所望の写真性を得た。

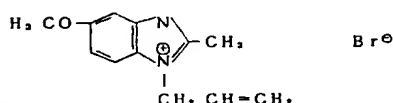
この乳剤の(100)面/(111)面比率をクベルカムシク法で測定したところ98/2であ

- 47 -

## 構造 A



## 構造式 B



## (3) 感材層の表面保護層用塗布液の調製

40℃に加温された10wt%ゼラチン水溶液に、ポリアクリルアミド水溶液(分子量4万)、増粘剤ポリスチレンスルホン酸ソーダ水溶液、マツト剤ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ3.0μm)、硬膜剤N,N'-エチレンビス-(ビニルスルホニルアセトアミド)塗布助剤1-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム水溶液及び含フ

つた。この乳剤をAと命名した。

次にAから粒子形成前に添加するアンモニア量を減らすだけの変更を行なつて平均粒子サイズが0.35μm及び0.23μmの単分散乳剤B及びCを調製した。

## (2) 乳剤塗布液の調製

乳剤A 333gと乳剤B 333g及び乳剤C 333gを40℃に加温して乳剤を溶解後赤外域増感色素、構造Aのメタノール溶液(9×10<sup>-4</sup>M/ℓ)を70cc、増色増感剤4,4'-ビス(4,6-ジ(ナフチル-2-オキシ)ピリミジン-2-イルアミノ)スチルベン-2,2'-ジスルホン酸ジナトリウム塩(4.4×10<sup>-3</sup>M/ℓ)水溶液(4.4×10<sup>-3</sup>M/ℓ)90cc、構造式Bのメタノール溶液(2.8×10<sup>-3</sup>M/ℓ)35cc、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン水溶液、塗布助剤p-デシルベンゼンスルホン酸塩の水溶液、増粘剤ポリボタシウム-p-スチレンスルフォネート化合物の水溶液を添加して乳剤塗布液とした。

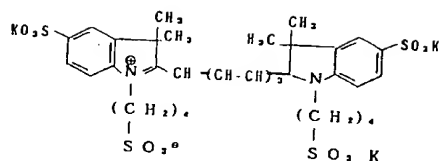
- 48 -

ツ素界面活性剤及びノニオン界面活性剤として、化合物例1-2(3mg/ml)、化合物例1-8(1mg/ml)、化合物例1-9(1mg/ml)、化合物例1-28(5mg/ml)、ポリ(重合度10)オキシエチレンセチルエーテル(30mg/ml)及びポリ(重合度7)グリセリルp-オクチルフェニルエーテル(20mg/ml)を添加して塗布液とした。

## (4) バック塗布液の調製

40℃に加温された10wt%のゼラチン水溶液1kgに増粘剤ポリスチレンスルホン酸ソーダ水溶液、構造式Cの染料水溶液(5×10<sup>-3</sup>モル/ℓ)50cc、硬膜剤N,N'-エチレンビス-(ビニルスルホニルアセトアミド)水溶液、塗布助剤1-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム水溶液とを加えて塗布液とした。

特開昭63-287849 (14)



(5) バック層の表面保護層用塗布液の調製

40℃に加熱された10wt%ゼラチン水溶液に増粘剤ポリスチレンスルホン酸ソーダ水溶液、マツト剤ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ4.2 $\mu$ m）、塗布助剤 $\gamma$ -オクタルフエノキシエトキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム水溶液及びp-ノニルフエノキシブチルスルホン酸ナトリウム塩水溶液、及び帯電防止剤としてポリエチレン系界面活性剤水溶液（ポリ（重合度12）オキシエチレン-ポリ（重合度3）ヒドロキシプロピルセチルエーテル）表1のごとく添加して塗布液とした。

(5) 導電性材料及び含フツ素界面活性剤は上記(3)に記載したバック塗布液及びあるいは(4)に記載したバック層の表面保護層用塗布液に第1表の如く

- 5 1 -

4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン

5-メチルベンゾトリアゾール	1. 65 g
酢酸	0. 6 g
臭化カリウム	1. 8 g
水で1ℓとする (pH 10. 35 に調整する)。	2 g

< 定着液 >

チオ硫酸アンモニウム	140 g
亜硫酸ナトリウム	15 g
エチレンジアミン四酢酸・二ナ トリウム・二水塩	25 mg
水酸化ナトリウム	6 g
水で1ℓとする（酢酸でpH4.95に調整する）。	

現像工程は以下の通りである。

处理温度、時間	
現像	35℃×11.5秒
定着	35℃×12.5秒
水洗	20℃×7.5秒
乾燥	60℃

含有させた試料 1-1~1-9 を常法に従って塗布・乾燥することによつて作製した。

#### (6) 塗布試料の作成

前述のバック塗布液をバック層の表面保護層塗布液とともにポリエチレンテレフタレート支持体の一方の側にゼラチン塗布量が  $4 \text{ g/m}^2$  となるように塗布した。これに続いて支持体の反対の側に(2)で述べた赤外増感色素入りの乳剤塗布液とこれ用の表面保護層塗布液とを塗布銀量が  $3.5 \text{ g/ツクマーク}$ 、同様にステンレス部分に対する機械搬送性テストを行なった。

(7) 現像液及び定着液の組成は次の通りである。

水酸化ナトリウム	17 g
亜硫酸ナトリウム	60 g
ジエチレントリアミン五酢酸	2 g
炭酸カリ	5 g
ホウ酸	3 g
ヒドロキノン	25 g
ジエチレングリコール	12 g

- 52 -

Dry to Dry 処理時間 60 秒

(8) スタチックマークの評価

未露光の試料を25℃、10%RHで2時間調湿した後、同一空調条件の暗室中において、試料を、スタチックマークがどのようになるかを調べるべくウレタンゴムローラーで摩擦した後、前述の方法で現像処理した。

そのスタチックマーク発生度の評価は以下の4段階に分けて行った。

A : スタチックマークの発生が全く認められず  
B :                   "                   "                   少し認められる  
C :                   "                   "                   かなり認められ  
                  る  
D :                   "                   "                   ほぼ全面に認め  
                  られる

(9) コンタクト写真性の評価は以下の方法で行った。

試料フィルム  $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$  を  $25^\circ\text{C}$ 、 $70\%$  相対湿度で 3 時間調湿し、試料の感光層側とバック層側の面を重ね合わせて同一条件下で調湿した袋中

に入れて密封した。このようにして調整した試料の上に1kgの荷重を均一にかけ、25℃下、1週間経時した後、試料を現像しその写真性のムラを以下の4段階で評価した。

A: 画像ムラの発生が全く認められない

B: " 少し認められる

C: " かなり認められる

D: " ほぼ全面に認められる

00 機械搬送性テストの評価は以下の方法で行なった。

試料フィルム12cm×30cmを25℃、10%相対湿度で3時間調湿し同温度、湿度下でウレタンゴムローラー(直径3cm)の間を通した後、水平面に対し45°の角度を有したステンレス板の上をバック層側をステンレス面に向けて自然落下させた。この時の試料フィルムの平らなステンレス(130cm×90cm)への付着状態を以下の4段階で評価した。

A: ステンレスへの付着は全くなくスムーズに落下した。

B: ステンレスへの付着が弱く認められ落下するのに少し時間がかかった。

C: ステンレスへの付着が認められ落下するのにかなり時間がかかった。

D: ステンレス上へ付着し落下しなかった。

- 5 5 -

- 5 6 -

第 1 表

	バック層		バック層の表面保護層				コンタクト 写真性	スタチック 発生度	機 械 搬送性
	導電性材料		導電性材料		含フッ素界面活性剤				
	化合物	含有量	化合物	含有量	化合物	含有量			
1-1 (c)	なし	—	なし	—	なし	—	A	D	D
1-2 (本発明)	(a)	1.3 g/m <sup>2</sup>	なし	—	なし	—	A	B	A
1-3 (本発明)	(a)	1.3 g/m <sup>2</sup>	なし	—	1-1 1-8	3 g/m <sup>2</sup> 1	A	A	A
1-4 (本発明)	なし	—	1.0 g/m <sup>2</sup>	—	なし	—	A	B	A
1-5 (本発明)	なし	—	1.0 g/m <sup>2</sup>	—	1-9 1-28	2 g/m <sup>2</sup> 5	A	A	A
1-6 (本発明)	(b)	1.3 g/m <sup>2</sup>	なし	—	なし	—	A	B	A
1-7 (本発明)	(b)	1.3 g/m <sup>2</sup>	なし	—	1-1 1-8	3 g/m <sup>2</sup> 1	A	A	A
1-8 (本発明)	なし	—	1.0 g/m <sup>2</sup>	—	なし	—	A	B	A
1-9 (本発明)	なし	—	1.0 g/m <sup>2</sup>	—	1-9 1-28	2 g/m <sup>2</sup> 5	A	A	A

(a) 球状SnO<sub>2</sub>/sb (9:1, 粒径0.25μm) (特開昭56-143431)

(b) 繊維状K<sub>2</sub>O・nTiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (大厚化学(株)製 デントール WK-100S)

(c) コントロール

特開昭63-287849(16)

## 手続補正書

昭和62年7月14日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和62年特願第123498号
2. 発明の名称 画像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537

方 式  
審 査



第一表から明らかなように、本発明の試料1-2~1-9は、相対湿度10%の湿度条件下においても、スタチツクマークの発生が殆んど認められないすぐれた帯電防止効果を有するだけでなく、コンタクト写真性、機械搬送性共に良好である。これに対し、導電層のない試料1-1は帯電防止性、機械搬送性が本発明に比べ著るしく劣る。

本実施例から明らかな如く、本発明によつて帯電防止能を大巾に改良した良好な写真感光材料を得ることが出来た。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

- 58 -

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

- 1) 第7頁14行目の

「特開昭56-143430」を

「特開昭56-143431」

と補正する。

- 2) 第30頁8行目の

「アミン酸類」を

「アミノ酸類」

と補正する。

- 3) 第39頁7行目の

「自動現像機械に」を

「自動現像機に」

と補正する。

- 4) 第39頁11行目の

「定着液現液」を

「定着液」

と補正する。

- 5) 第40頁9行目の

「ハンパクト」を

「コンパクト」

と補正する。

- 6) 第41頁9行目の

「特願昭60-172968号」を

「特願昭61-163217号」

と補正する。

- 7) 第48頁10行目の

「4, 4'-ビス〔4, 〕を

「4, 4'-ビス〔2, 〕

と補正する。

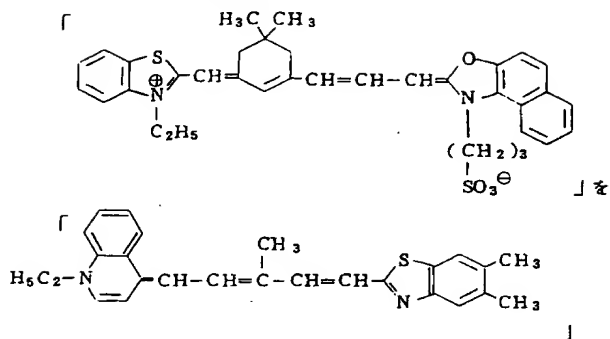
- 8) 第48頁11行目の

「ピリミジン-2」を

「ピリミジン4」

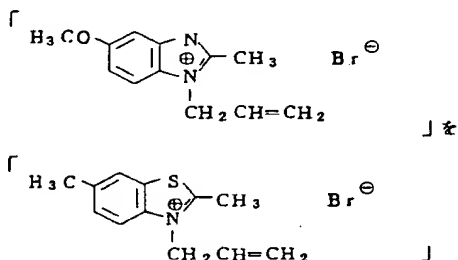
と補正する。

9) 第49頁構造Aの



と補正する。

10) 第49頁構造Bの



- 3 -

別紙-1

含有させた試料ノ-1～ノ-9を常法に従つて塗布・乾燥することによつて作製した。

(7) 塗布試料の作成

前述のバック塗布液をバック層の表面保護層塗布液とともにポリエチレンテレフタレート支持体の一方の側にゼラチン塗布量が3.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。これに続いて支持体の反対の側に(2)で述べた赤外増感色素入りの乳剤塗布液とこれ用の表面保護層塗布液とを塗布量が3.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。得られた試料フィルムを後述する方法で、それぞれコンタクト写真性、およびレーザースキャナー部分と自動現像機部分に使用されるウレタンローラーに対するスタチックマーク、同様にステンレス部分に対する機械搬送性テストを行なつた。

現像液及び定着液の組成は次の通りである。

&lt;現像液&gt;

水酸化カリウム	17g
亜硫酸ナトリウム	60g
ジエチレントリアミン五酢酸	2g

- 1 -

と補正する。

11) 第51頁18行目の

「(5) 導電性材料及び含フッ素界面活性剤は上記(3)」を

「(6) 導電性材料及び含フッ素界面活性剤は上記(4)」

と補正する。

12) 第51頁19行目の

「上記(4)」を✓

「上記(5)」

と補正する。

13) 第52頁を別紙-1と補正する。

14) 第53頁7行目の

「(pH/0.35に調整する)」を

「(pH/0.50に調整する)」

と補正する。

15) 第57頁を別紙-2と補正する。

- 4 -

炭酸カリ	5g
ホウ酸	3g
ヒドロキノン	25g
ジエチレングリコール	12g

- 2 -

別紙-2

第 1 表

	バック層		バック層の表面保護層				コンタクト 写 真 性	スタチック 発 生 度	機 械 搬 送 性
	導電性材料		導電性材料		含フッ素界面活性剤				
	化合物	含有量	化合物	含有量	化合物	含有量			
1-1 (c)	なし	—	なし	—	なし	—	A	D	D
1-2 (本発明)	(a)	1.3 g / m <sup>2</sup>	なし	—	なし	—	A	B	A
1-3 (本発明)	(a)	1.3 g / m <sup>2</sup>	なし	—	I-1 I-8	3 mg / m <sup>2</sup> 3 mg / m <sup>2</sup>	A	A	A
1-4 (本発明)	なし	—	(a)	1.0 g / m <sup>2</sup>	なし	—	A	B	A
1-5 (本発明)	なし	—	(a)	1.0 g / m <sup>2</sup>	I-9 I-28	3 mg / m <sup>2</sup> 3 mg / m <sup>2</sup>	A	A	A
1-6 (本発明)	(b)	1.3 g / m <sup>2</sup>	なし	—	なし	—	A	B	A
1-7 (本発明)	(b)	1.3 g / m <sup>2</sup>	なし	—	I-1 I-8	3 mg / m <sup>2</sup> 3 mg / m <sup>2</sup>	A	A	A
1-8 (本発明)	なし	—	(b)	1.0 g / m <sup>2</sup>	なし	—	A	B	A
1-9 (本発明)	なし	—	(b)	1.0 g / m <sup>2</sup>	I-9 I-28	3 mg / m <sup>2</sup> 3 mg / m <sup>2</sup>	A	A	A

(a) 球状SnO<sub>2</sub>/sb (9:1、粒径0.25μm) (特開昭56-43431)(b) 繊維状K<sub>2</sub>O・nTiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (大塚化学機製 デントール WK-100S)

(c) コントロール